

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-168673

(43)Date of publication of application : 02.07.1996

(51)Int.Cl.

B01J 23/22  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 23/40  
B01J 23/755

(21)Application number : 06-333093

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOL

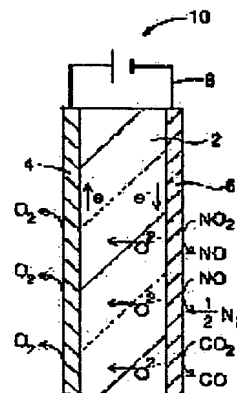
(22)Date of filing : 14.12.1994

(72)Inventor : NAKAGAWA IPPEI  
HIRABAYASHI NOBUHIRO**(54) TREATMENT PROCESS FOR EXHAUST GAS**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a new exhaust gas treatment process for reducing effectively the amount of CO<sub>2</sub> or NO<sub>x</sub> contained in exhaust gas produced by automobiles, thermal power stations and the like.

**CONSTITUTION:** While a cathode 6 containing a catalyst layer composed of vanadium, nickel or platinum metal is formed on a first surface of an oxygen ion conductive solid electrolyte 2 of oxygen ion, an anode 4 composed of conductive layers is formed on a second surface of the solid electrolyte 2, and a direct current electric field is applied between the anode 4 and the cathode 6, while exhaust gas is brought into contact with the catalyst layers in the presence of hydrogen to reduce CO<sub>2</sub> and/or NO<sub>x</sub> in the exhaust gas.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 14.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]


[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2636193

[Date of registration] 25.04.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal  st examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-168673

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

B 0 1 J 23/22

B 0 1 D 53/86

53/94

識別記号

Z A B A

Z A B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/36

Z A B

1 0 2 C

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-333093

(22) 出願日 平成6年(1994)12月14日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 中川 一兵

愛知県知多郡武豊町字迎戸23-1

(72) 発明者 平林 宜洋

愛知県西春日井郡勝町大字片場字六所33

- 2

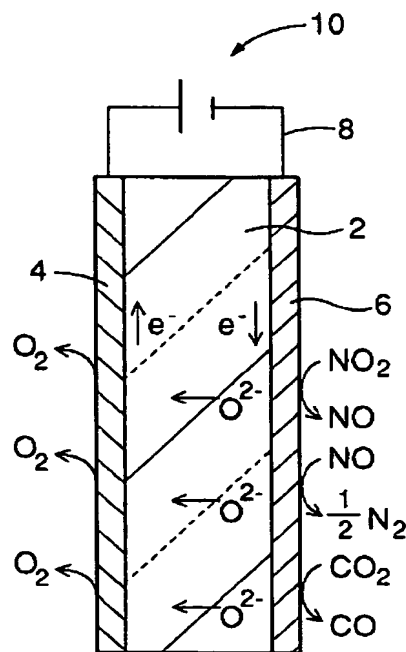
(74) 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 排気ガスの処理方法

(57) 【要約】

【目的】 自動車や火力発電所等から出る排気ガス中に含まれるCO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>の量を、過剰の酸素存在下においても、効果的に低減化し得る新規な排ガスの処理方法を提供すること。

【構成】 酸素イオン伝導性の固体電解質体2の第一の表面に、バナジウム、ニッケル、または白金族金属からなる触媒層を含む陰極6を形成する一方、該固体電解質体2の第二の表面に、導体層からなる陽極4を形成し、水素の存在下、排気ガスを前記触媒層に接触せしめつつ、それら陽極4と陰極6との間に直流電場を付与することにより、該排気ガス中のCO<sub>2</sub>及び/又はNO<sub>x</sub>を還元せしめる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素イオン伝導性の固体電解質体の第一の表面に、バナジウム、ニッケル、または白金族金属からなる触媒層を含む陰極を形成する一方、該固体電解質体の第二の表面に、導体層からなる陽極を形成し、水素の存在下、排気ガスを前記触媒層に接触せしめつつ、前記陰極と前記陽極との間に直流電場を付与することにより、該排気ガス中の $\text{CO}_2$ 及び／又は $\text{NO}_x$ を還元せしめることを特徴とする排気ガスの処理方法。

【請求項2】 前記固体電解質体が、酸化ジルコニウム-酸化イットリウム系の酸素イオン伝導体にて構成されている請求項1記載の排気ガスの処理方法。

【請求項3】 前記排気ガス中に存在せしめられる水素の少なくとも一部が、該排気ガス中の水蒸気の電気分解によって与えられる請求項1又は請求項2記載の排気ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、自動車や火力発電所等で発生する燃焼排ガスたる排気ガスの処理方法に係り、特に排気ガス中の $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ 等の大気汚染物質を還元せしめることにより、それら大気汚染物質の排出量を低減化する排気ガスの処理方法に関するものである。

【0002】

【背景技術】近年、自動車台数の増加や工業の発達に伴って、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )或いは一酸化窒素( $\text{NO}$ )や二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )の所謂 $\text{NO}_x$ の排出量が増加している。そして、それら $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ は、地球温暖化や酸性雨等の大気汚染を惹起するところから、その排出量の低減化は、それ自体、望ましいことであることに加えて、排出量の法的規制強化等の事情からも、産業上の急務となっているのである。そこで、従来では、かかる排気ガス中の $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ を、バナジウムや白金族金属等の触媒にて、排気ガスを処理する方法が採用されていた。

【0003】しかしながら、そのような触媒を用いる処理方法には、かかる触媒が高価であること、使用条件によっては、 $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ の低減化が充分に行なわれ得ないこと等の問題が内在しているのであり、そのため、触媒のみを用いる方法では、未だ十分な効果が得られていないというのが現状である。例えば、火力発電所からの排気ガスの脱硝において、高価なバナジウム触媒を用いても、80%程度しか脱硝され得ないのである。また、自動車では、三元触媒が用いられているのであるが、近年のエンジン燃焼条件下においては、 $\text{NO}_x$ の還元が充分に行なわれ得ていない。けだし、かかる三元触媒は、理論空燃比近辺、即ち空燃比が14~15で、燃料を燃焼させた時の排気ガスを処理する際に、よく機能するように設計されているのに対して、昨今の自動車に採用されているリーンバーンエンジンでは、燃費を改善

するために、或いは $\text{CO}_2$ の排出量低下を図るために、燃料に対して過剰の空気を混合して、空燃比が2.2近傍となる状態で、燃料を燃焼させているところから、排気ガスが酸素過剰の状態となり、 $\text{NO}_x$ の還元を行なうために必要な還元性ガスが不足するからである。

【0004】このように、従来の方法では、 $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ を十分に低減化することが出来ないものであり、また環境問題への関心が高まるに連れて、かかる $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ の排出に対する更なる法的規制の強化も予想されるため、それらの排出量の更なる低減化を図り得る新規な排気ガスの処理方法の開発が、強く望まれているのである。

【0005】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景として為されたものであって、その課題とするところは、自動車や火力発電所等から出る燃焼排ガスたる排気ガス中に含まれる $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ を、酸素の存在下においても、効果的に低減化し得る新規な排ガスの処理方法を提供することにある。

【0006】

【解決手段】そして、上記の如き課題を解決するために、本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、酸素イオン伝導性の固体電解質体の電解還元作用と、触媒による $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ の酸素引抜き作用とを組み合わせることに着目した。より詳細には、酸素イオン伝導性の固体電解質体が $\text{O}^{2-}$ (酸素イオン)を通す性質を有することや、触媒による $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ を還元する作用が、電場の付与によって増強されることが知られているが、これら固体電解質体及び触媒を組み合わせて用い、これらに電場を掛けることにより、そのような固体電解質体や触媒の還元作用が相乗的に向上せしめられるのではないかと考え、更に鋭意研究を重ね、本発明を完成するに至ったのである。

【0007】すなわち、本発明は、上記した課題を解決するために、酸素イオン伝導性の固体電解質体の第一の表面に、バナジウム、ニッケル、または白金族金属からなる触媒層を含む陰極を形成する一方、該固体電解質体の第二の表面に、導体層からなる陽極を形成し、水素の存在下、排気ガスを前記触媒層に接触せしめつつ、前記陰極と前記陽極との間に直流電場を付与することにより、該排気ガス中の $\text{CO}_2$ 及び／又は $\text{NO}_x$ を還元せしめることを特徴とする排気ガスの処理方法を、その要旨とするものである。

【0008】なお、本発明の望ましい態様によれば、前記排気ガス中に存在せしめられる水素の少なくとも一部は、該排気ガス中の水蒸気の電気分解によって、有利に与えられるものである。

【0009】また、本発明の別の態様によれば、前記固体電解質体は、酸化ジルコニウム-酸化イットリウム系の酸素イオン伝導体にて構成されることとなる。

【0010】

【具体的構成・作用】このように、本発明に従う排気ガスの処理方法によれば、酸素イオン伝導性の固体電解質体による電解還元作用と触媒による還元作用とを組み合わせることにより、排気ガス中の $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ を効果的に還元して、それら $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ の低減化を有利に図り得るものであり、従来の触媒のみによる処理方法では為し得なかった、酸素過剰雰囲気中における還元反応が効果的に行なわれ得ることとなったのである。

【0011】以下に、そのような本発明の排気ガスの処理方法を具体的に説明することとするが、先ず、本発明における $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ の還元機構を概略的に表した構成を図1に示し、それを参照しながら、本発明の原理について、簡単に説明する。かかる図1において、2は酸素イオン伝導性の固体電解質体であり、その一方の面に陽極4が設けられる一方、それとは反対側の面に、触媒層を含んでなる陰極6が設けられている。そして、かかる陽極4と陰極6とは、リード線8を介して、直流電源装置10に接続されており、該直流電源装置10により、前記固体電解質体2及び触媒層(6)に所定の直流電場を掛けることが可能とされている。

【0012】ところで、この本発明を実施するに際して用いられる前記酸素イオン伝導性固体電解質体2としては、従来から知られている何れのものも採用され得るのであるが、一般には、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )に、アルカリ土類金属、希土類金属等の物質を固溶させた安定化ジルコニア、例えば、酸化ジルコニウムに、酸化カルシウムや酸化イットリウム等を固溶させたものが用いられることとなる。その中でも、酸化ジルコニウム-酸化イットリウム系の酸素イオン伝導体(固体電解質体)が、有利に用いられる。

【0013】また、かかる固体電解質体2の一方の面に形成される触媒層(6)は、本発明において還元触媒として機能しているが、そのような触媒層は、バナジウム若しくはニッケルからなる触媒、或いはPt、Pd、Rhからなる三元触媒等の白金族触媒を、前記固体電解質体2の表面に印刷やコーティングすることによって、形成されることとなる。なお、この触媒層は、それ自身が電極として形成されていても、或いは予めPt等にて形成された電極の上に、積層形成されていても、何等差し支えない。換言すれば、触媒層そのものが電極を兼ねるものとして構成されていたり、通常の電極層の上に触媒層が形成されていても、何等差し支えないのである。

【0014】さらに、電極(4、6)としては、従来から公知の如何なるものも採用され得るが、一般に、白金等の導体を含む導電ペーストを印刷乃至はコーティングした後に焼成することにより形成したものや、導体と固体電解質材料よりなるサーメット材料にて形成したものが用いられることとなる。

【0015】そして、かかる構成において、本発明の排

気ガスの処理は、以下の如くして行なわれるのである。即ち、先ず、前記陽極4と陰極6との間に直流電源装置10にて直流電圧を印加した状態、換言すれば、前記固体電解質体2及び触媒層(6)に直流電場が付与せしめられた状態において、 $\text{H}_2$ ガス存在下で、陰極6に処理されるべき排気ガスを接触せしめるようにする。そうすることにより、図1に示されるように、前記陰極6の触媒の作用により、 $\text{CO}_2$ が $\text{CO}$ に、また $\text{NO}_2$ が $\text{NO}$ に、更に $\text{NO}$ が $\text{N}_2$ に還元されるのである。しかも、かかる触媒には電場が付与せしめられているところから、触媒中の電子の分布状態が変化して、反応が進み易くなることによって、かかる触媒の有する還元作用が、著しく向上せしめられることとなるのである。更に、そのような触媒による還元作用に加えて、酸素イオン伝導性固体電解質体2の電解還元作用が重畳されるところから、前記触媒による還元反応が、より有利に行なわれることとなる。即ち、触媒による還元反応の際には、 $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ からは、引き抜かれた酸素(O)が生じるのであるが、ここで生じた酸素(O)は、陰極6で電子を受け取ることにより、 $\text{O}^{2-}$ となり、固体電解質体2の内部を通過して、反対側の陽極4に到達した後、この陽極4で電子を放出して、 $\text{O}_2$ となり、還元反応を行なう陰極6から有利に排除されることとなり、その還元作用を阻害することもないのである。

【0016】ところで、本発明に従う排気ガスの処理方法では、 $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ を還元する際に、 $\text{H}_2$ が必要とされるが、そのような $\text{H}_2$ 成分は、処理されるべき排気ガスに $\text{H}_2$ ガスを直接混合して存在せしめられる他、処理されるべき排気ガスに含まれている水蒸気或いは別途に添加された水蒸気を電気分解することにより発生する $\text{H}_2$ を利用しても、何等差支えない。特に、本発明では、後者の水蒸気の電気分解によって $\text{H}_2$ 成分を系に導入する手法が、有利に採用されることとなる。

【0017】このように、本発明に従う排気ガスの処理方法によれば、触媒による還元反応が所定の直流電場の付加により、有利に進行せしめられ、以て触媒の還元作用が効果的に向上せしめられ得、更にその反応で生じた酸素(O)が、酸素イオン伝導性固体電解質体を介して、有利に分離され得るところから、従来の処理方法では困難であった酸素過剰の雰囲気においても、 $\text{CO}_2$ や $\text{NO}_x$ を効果的に還元し得ることとなったのである。

【0018】

【実施例】以下に、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の実施例を示すこととするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更に上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解される

べきである。

【0019】先ず、本発明の実施例において用いられる装置を、図2に示し、簡単に説明することとする。この図2に示される装置では、内径30mm、長さ700mmの石英管からなる円筒状の反応管12の内部に、それと同心的に、外径10mm、内径7mm、長さ300mmのジルコニア（固体電解質）管14が配設されており、また該反応管12の軸方向両端部は、シリコーンゴム栓16にて閉塞され、これによって、反応管12内の空間が外部と気体密に保たれている。

【0020】より詳細には、前記ジルコニア管14は、図3に示される如き構造を有している。即ち、酸化イットリウムを8%含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性固体電解質からなる円筒状管本体18の軸方向一方の端部側の外表面に、端部から30mmの長さをもって、周方向に延びる陽極20が設けられる一方、他方の端部側の外表面には、端部から30mmの長さをもって、周方向に延びるように設けられると共に、それと繋がって、ジルコニア管14の内面全面を覆うように、陰極22が設けられている。そして、この陰極22のジルコニア管14内面に位置する部分に、Pt:Pd:Rh=6:3:1の割合となるような組成の三元触媒がコーティングされた後、焼成されることによって、触媒層が陰極22と一体的に積層形成されている。そして、かかる管本体18両端部外周面の陽極20及び陰極22形成部位には、Ptからなるリード線24が巻き付けて取り付けられ、このリード線24を介して、直流電源装置26に接続されているのであり、これによって、所定の直流電場が管本体18及び触媒層（陰極22）に付与せしめられるようになっている。また、かかるジルコニア管14に通気抵抗を与えるために、ジルコニア管14内には、所定長さに亘って、ロックウール23が充填されている。

【0021】また、図2において、反応管12の軸方向一方の側の端部には、図示しない混合ガス供給装置に接続されているガス導入管28及び水蒸気発生器に接続されている水蒸気導入管30が設けられている。ここで、ガス導入管28は、シリコーンゴム栓16を貫通して、前記ジルコニア管14の管内まで延びており、これにより、混合ガス供給装置から供給される混合ガスが、ジルコニア管14内の陰極22に直接的に接触せしめられるようになっている。

【0022】一方、反応管12の軸方向他方の端部においては、陽極反応ガス採取管32、陰極反応ガス採取管34、及び全反応ガス採取管36が、シリコーンゴム栓16を貫通するような形態にて、それぞれ設けられている。これらは、それぞれ、反応管12内の目的とする場所において開口し、ジルコニア管14の陽極20近傍における雰囲気（以下、陽極反応ガスという）、ジルコニア管14内の陰極22近傍における雰囲気（以下、陰極

反応ガスという）、並びに前記陽極反応ガス及び陰極反応ガスが混ざった雰囲気（以下、全反応ガスという）を採取するようになっている。なお、これら採取管は、必要に応じて、シリコーンゴム等で閉塞され、反応管12内部の気密性が保たれるようにされている。

【0023】さらに、上述の如きジルコニア管と比較するために、図4に示されるような構成の、8%の酸化イットリウムを含有する酸化ジルコニウムからなる比較用ジルコニア管38を用意した。この比較用ジルコニア管38には、前記ジルコニア管14と同様に、その一方の端部側の外周面に、端部より30mmの長さをもって、周方向に延びる陽極20が設けられていると共に、他端側の外周面及び内周面に端部より30mmの長さで、周方向に延び、且つそれらが電氣的に繋がっている陰極40が設けられている。即ち、この比較用ジルコニア管38は、触媒層が形成されていない点において、前記ジルコニア管14と大きく異なっているのである。

【0024】そして、このような構成の装置を用いて、本発明に従って排気ガスを処理するのであるが、初めに、実験の前処理として、反応管12内の空気を真空ポンプで脱気した後、Ar（95%）+H<sub>2</sub>（5%）の混合ガスを用いて、ガス導入管28を通して流し、温度600℃の電気炉で、2時間三元触媒を熱処理して、O<sub>2</sub>を除去した。かかる熱処理の後に、流すガスをヘリウムガスに切り替えて、これを120mL/minの流速で流した。

【0025】次いで、このように準備された実験装置を用いて、以下の如く、各種組成の混合ガスを排気ガスとして、その処理を行ない、陰極反応ガス、陽極反応ガス、及び全反応ガスを、それぞれ採取して、そこに含まれる気体成分の濃度を比較検討した。

【0026】先ず、CO<sub>2</sub>（14%）のみを含有するヘリウム気流（120mL/min）を、加電したジルコニア管14内に流したところ、CO<sub>2</sub>のCOへの還元反応が進行しないことが認められた。

【0027】一方、CO<sub>2</sub>（12.8%）とH<sub>2</sub>（10.2%）とを含有するヘリウム気流（120mL/min）を、ジルコニア管14に流し、電場を掛ける場合と電場を掛けない場合とにおいて、600～800℃の温度範囲で処理を行ない、陰極反応ガス及び全反応ガスを採取して、分析し、生成したCOの濃度を測定した。そして、その結果を、図5に示す。なお、図中、○：加電有り、陰極反応ガス、●：加電有り、全反応ガス、△：加電無し、陰極反応ガス、▲：加電無し、全反応ガスの場合を表している。

【0028】かかる図5に示される結果において、電場を付与した場合と付与しない場合とを比較すると、加電した場合のCO<sub>2</sub>の還元率、即ちCOの生成率が高いことが判る。具体的には、700℃において、加電した場合の陰極におけるCOの生成率は、32%であるのに対

10

20

30

40

50

して、加電しない場合の陰極（ジルコニア管内側電極）におけるCOの生成率は23%であるのである。また、加電した場合、全反応ガス中のCO濃度は、24%であるのに対して、加電しない場合の全反応ガス中のCO濃度は、13%である。このように、加電した場合と加電しない場合とでは、発生するCOの濃度に約10%の差があり、電場を付与せしめることにより、CO<sub>2</sub>の還元が効果的に行なわれ得ることが理解される。更に、前記のCO<sub>2</sub>のみを処理した場合との比較により、本発明に従う排気ガスの処理方法には、H<sub>2</sub>が必須であることが理解される。

【0029】次に、CO<sub>2</sub>（31%）とH<sub>2</sub>（8.2%）に種々の濃度のO<sub>2</sub>を加えた混合ガスをヘリウム気流（120mL/min）に混合せしめ、上記と同様にして、前記実験装置を用いて処理した結果を、図6に示す。図中、○：加電有り、陰極反応ガス、●：加電有り、全反応ガス、△：加電無し、陰極反応ガス、▲：加電無し、全反応ガスの場合を表している。

【0030】この図6に示されるグラフからも明らかのように、COの生成率は、加電した場合の陰極において、最も高くなり、無加電の場合との差が明らかとなった。より具体的には、1.8%の酸素を含有する混合ガスの処理において、加電した場合の陰極におけるCOの生成率は、18%であったのに対して、加電しない場合のそれは、8.2%であり、約2倍の結果となった。また、含まれる酸素濃度が多くなるに連れて、COの生成率は減少し、混合ガスに含有される酸素濃度が15%程度となると、COの生成率はほとんど0%となった。

【0031】ところで、本発明に従う排気ガスの処理方法においては、H<sub>2</sub>の存在が必要とされるが、かかるH<sub>2</sub>は、上記した幾つかの例のように直接的に添加されるだけでなく、以下の例の如く、水蒸気を電気分解することにより発生するH<sub>2</sub>を用いても、何等差し支えなく、むしろ排気ガスの組成を考えると、そうすることが望ましいのである。そして、そのような場合においては、先ず、CO<sub>2</sub>（15%）及び40Wの加湿器にて発生させられた水蒸気（10mL/min）を含有するヘリウムガス気流（120mL/min）を用いて、それを、反応温度：700℃、直流印加電圧：20V；110mAの条件で、処理するのである。そして、こうして発生したヘリウムガス中のH<sub>2</sub>を、ガスクロマトグラフで定量し、その結果を、図7に示した。

【0032】かかる図7の結果では、酸素濃度が0%に

おいて、H<sub>2</sub>の生成率は7.5%であり、濃度の増加と共に、H<sub>2</sub>の生成率が減少し、酸素濃度が0.4%になると、H<sub>2</sub>の生成率は0%となっている。これは、この濃度より酸素が多い場合には、電気分解により発生した水素が、酸素と再び反応して、水蒸気になるからであると考えられる。また、ジルコニアの導電率が600℃以下では低くなることが知られており、これより低い温度で処理を行なうと、処理の際の電流密度が低くなるために、水素発生効率が悪くなる。それ故、H<sub>2</sub>が発生する酸素濃度の限界値は、陰極と陽極とを完全に隔離すること、更には、高い温度で処理を行なって、電流密度を上げることにより、引き上げることが可能である。

【0033】さらに、上記のH<sub>2</sub>生成の確認実験を行なうのと同時に、炭化水素の生成を確認したところ、炭化水素（メタン、エタン、プロパン）の総和は、数%以下であった。また、先の例に示されるように、O<sub>2</sub>の濃度の増加に従って、COやH<sub>2</sub>の生成量が減少するところから、それらが反応して生成する炭化水素も、O<sub>2</sub>の増加に従って減少するのである。

【0034】以上、CO<sub>2</sub>を処理した例について説明し、その結果から、本発明手法によれば、CO<sub>2</sub>が効果的に還元されることが理解されたが、次に、NO<sub>x</sub>の処理を行なった例について説明することとする。

【0035】先ず、1%のNOを含有するヘリウムガスを、自動車の排気ガスの濃度に近似させるために、NOの濃度が1550ppm及び2200ppmとなるように、ヘリウムガスにて希釈して、図2のガス導入管28から流し、上記のCO<sub>2</sub>の場合と同様に処理を行なった。かかる処理は、具体的には、NOの濃度が1550ppmの場合は、700℃の温度で、加電した場合と加電しない場合のそれぞれについて、ジルコニア管14の内側電極（触媒有り）と外側電極（触媒無し）における雰囲気中のNO濃度を測定し、その濃度より、NOの除去率を算出した。一方、NOの濃度が2200ppmの場合には、600℃、700℃、800℃の温度条件で、上記と同様に、加電した場合と加電しない場合のそれぞれについて、ジルコニア管14の陰極反応ガス及び陽極反応ガス中のNO濃度を測定して、それらから、NOの除去率を算出した。そして、以上の結果を、下記表1に示した。

【0036】

【表1】

表 1

NO濃度 (ppm)	反応温度 (℃)	NOの除去率 (%)			
		加 電 無 し		加 電 有 り	
		陽極反応	陰極反応	陽極反応	陰極反応
1550	700	25	41	64	68
2200	600	15	25	21	25
	700	6	25	25	36
	800	11	29	11	44

【0037】かかる表1に示されるように、700℃や800℃の温度条件下で行なった処理において、加電して処理した場合は、加電しないで処理した場合よりも、明らかにNOの除去率が高く、加電した状態で混合ガスを処理することにより、NOの還元反応が効果的に増強せしめられることが理解されるのである。

【0038】次に、NO(3600ppm)とプロパン(10%)とCO(14.3%)とH<sub>2</sub>(13.8%)とO<sub>2</sub>(1%)を含む混合ガスを用い、400～800℃の温度条件下で、該混合ガス中のNOをN<sub>2</sub>に還元するに当たり、20V、50mAの条件で加電して処理した場合と加電せずに処理した場合との陰極反応ガスのN<sub>2</sub>の濃度を測定し、それに基づいて還元率を求め、その結果を、図8に示した。図中、○：加電有り、●：加電無しの場合である。

【0039】この図8の結果は、加電してNOを処理した場合には、還元率が25～70%となのにに対して、加電せずに処理した場合には、還元率が8～25%となることを示している。このように、加電してから処理した場合には、加電せずに処理した場合の略3倍の還元率を示し、加電することにより、還元反応が有利に行なわれることが理解される。

【0040】さらに、100～200ppmの残存O<sub>2</sub>の存在する条件下において、ジルコニア管14の陰極22でのNOからNO<sub>2</sub>への酸化反応と陰極22に流れる電流値の大きさとの関係を調べた。具体的には、反応温度：700℃、印加電圧：20Vの処理条件で、NO(2950ppm)を含有するヘリウム気流(120mL/min)を、ガス導入管28からジルコニア管14の内部に流し、様々な電流値において処理を行ない、陰極反応ガス中のNO<sub>2</sub>の生成量を測定した。そして、その結果を、図9に示した。この図9に示されるように、加電しない、即ち電流値が0の時のNO<sub>2</sub>の生成量は、225ppmであった。また、電流を流すに従い、NO

の生成量は減少し、電流値が110mAでは、15ppmまで減少した。つまり、NOのNO<sub>2</sub>への酸化反応は望ましくないのであるが、上記の結果からも明らかに、電流を流す、換言すれば加電することによって、前記の如き望ましくない反応が有利に抑制され得たのである。

【0041】以上の説明からも明らかな如く、本発明に従う排気ガスの処理方法によれば、加電した状態で排気ガスを処理することにより、それに含まれるCO<sub>2</sub>やNOが効果的に還元されることが理解されるのであるが、最後に、実際の自動車の排気ガスの組成に近い組成である混合ガスを、種々のO<sub>2</sub>濃度下において、本発明に従う方法により処理した例を説明する。処理される混合ガスの組成は、NO：2950pppm、プロパン：11%、CO：9.5%、CO<sub>2</sub>：13.5%、H<sub>2</sub>：14%、水蒸気：10mL/min、ヘリウム：120mL/minであった。また、処理条件は、温度：500℃、印加電圧20V、電流：110mAであった。そして、かかる条件下で混合ガスを処理した後、陰極反応ガス中の各成分の濃度を測定して、その結果を、図10に示した。図中、○：CO<sub>2</sub>、●：CO、▲：NO<sub>2</sub>、□：H<sub>2</sub>の場合を表している。また、点線は触媒無しの場合を表している。

【0042】かかる図10に示される結果によれば、O<sub>2</sub>濃度が0%近傍では、H<sub>2</sub>やCO等の還元性を有する分子種が多量に存在するために、NOのN<sub>2</sub>への還元反応が顕著に進行し、NOの還元率は、反応部全体で24%、陰極近傍においては46%にも達している。しかし、O<sub>2</sub>の濃度が増加するに従い、H<sub>2</sub>やCOは減少し、例えばH<sub>2</sub>は、触媒が無い場合には、O<sub>2</sub>の濃度が約1.8%で殆ど消失し、触媒が有る場合には、O<sub>2</sub>の濃度が約7%で消失する。一方、COは、O<sub>2</sub>の濃度が約14%で、殆ど消失している。また、NOのN<sub>2</sub>への還元率も、O<sub>2</sub>の濃度の増加と共に、低下し、酸素濃度



約2%付近からNOのNO<sub>2</sub>への酸化反応が優先して進行するようになる。

【0043】このように、以上に示した例では、NOの処理は、O<sub>2</sub>の濃度が約2%以下の領域で可能となる。けだし、O<sub>2</sub>の濃度が増加するに従い、還元性のH<sub>2</sub>やCOが減少して、酸化反応が惹起され易くなるからである。但し、O<sub>2</sub>の濃度が2%より高い場合にも、COやNO<sub>x</sub>を有効に還元するためには、より大きな電流を流したり、陽極と陰極とを気体密に隔離したりすることによって、容易に対応することが出来るのである。

【0044】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の排気ガスの処理方法によれば、排気ガスに含まれる大気汚染ガスが処理される際に、酸素イオン伝導性固体電解質体の酸素引抜き反応と、加電により増強される触媒の還元反応とが組み合わされて、適用されているところから、従来の触媒のみによる処理方法では不十分な処理しか出来ないような条件下でも、効果的に処理することが出来るようになったのである。

【0045】しかも、リーンバーンエンジンでの燃焼により発生した排気ガスのように、還元性ガスが存在しないために、従来の三元触媒のみで処理する方法では殆ど還元できなかったNO<sub>x</sub>も、本発明に従う処理方法によれば、CO<sub>2</sub>や水蒸気がCOやH<sub>2</sub>に還元されて、還元性ガスが生じるところから、効果的に還元することが出来るようになったのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を概略的に示す説明図である。

【図2】実施例において用いられた実験装置の断面説明図である。

【図3】図2の装置におけるジルコニア管の断面説明図\*

\*である。

【図4】比較ジルコニア管を示す図3に対応する断面説明図である。

【図5】CO<sub>2</sub>の処理に際して、加電した時と加電しない時のCOの生成率を示すグラフである。

【図6】700℃においてCO<sub>2</sub>を処理した時の、CO<sub>2</sub>のCOへの還元率と酸素濃度との関係を示すグラフである。

【図7】700℃におけるH<sub>2</sub>生成率と酸素濃度との関係を示すグラフである。

【図8】NOを処理した時のN<sub>2</sub>への還元率と加電との関係を示すグラフである。

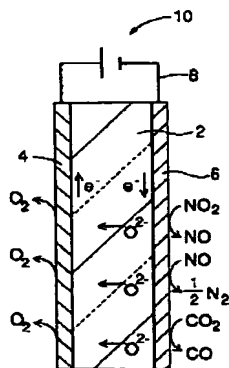
【図9】NOを酸化処理する際の、NO<sub>2</sub>の生成量と、電流の値との関係を示すグラフである。

【図10】実際の自動車の排気ガスに近い組成の混合ガスを処理した際の、各成分の濃度と酸素濃度との関係を示すグラフである。

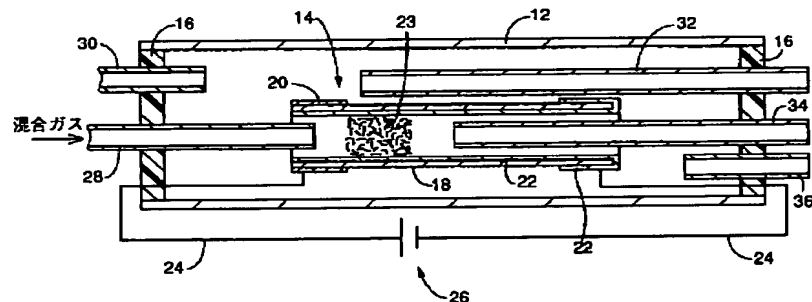
【符号の説明】

2	固体電解質体	4	陽極
6	陰極	8	リード線
10	直流電源装置		
12	反応管	14	ジルコニア管
16	シリコンゴム栓	18	管本体
20	陽極	22	陰極
23	ロックウール	24	リード線
26	直流電源装置	28	ガス導入管
30	水蒸気導入管	32	陽極反応ガス採取管
34	陰極反応ガス採取管	36	全反応ガス採取管

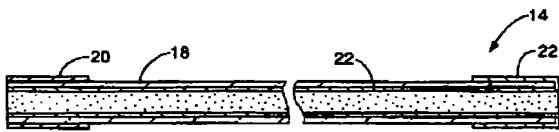
【図1】



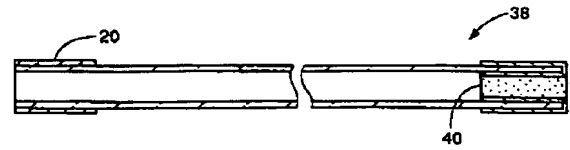
【図2】



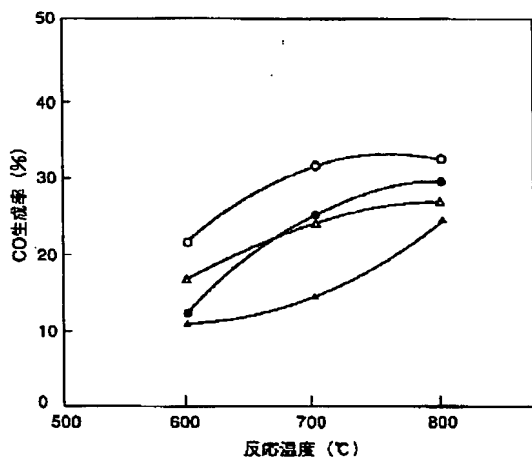
【図3】



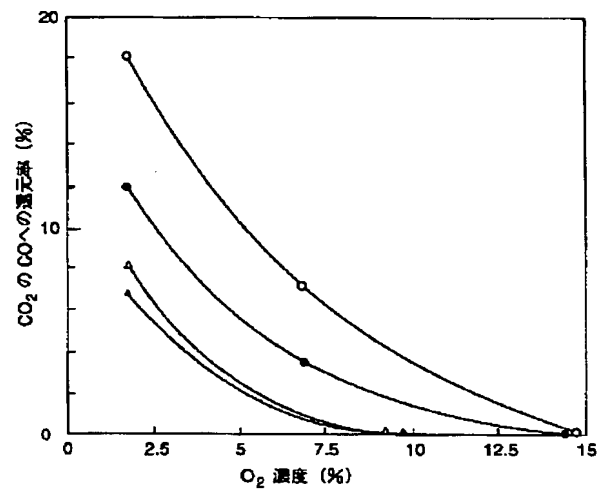
【図4】



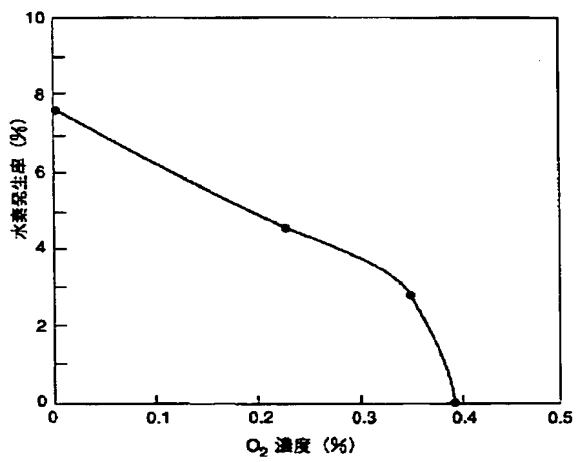
【図5】



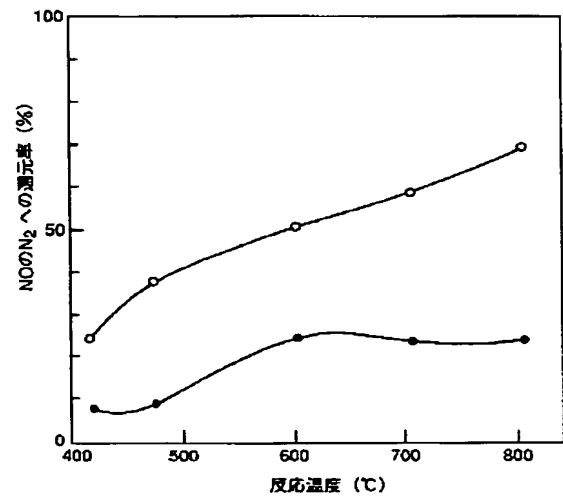
【図6】



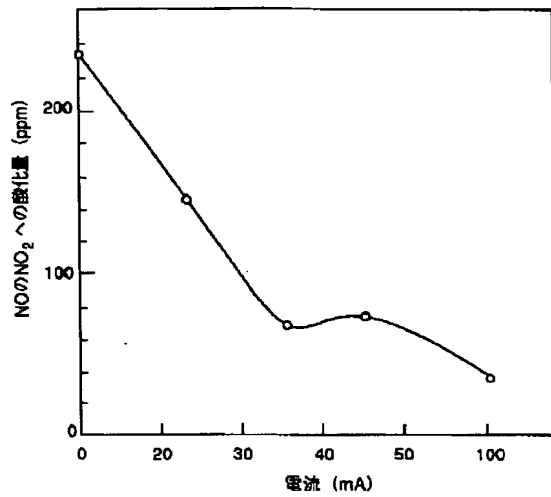
【図7】



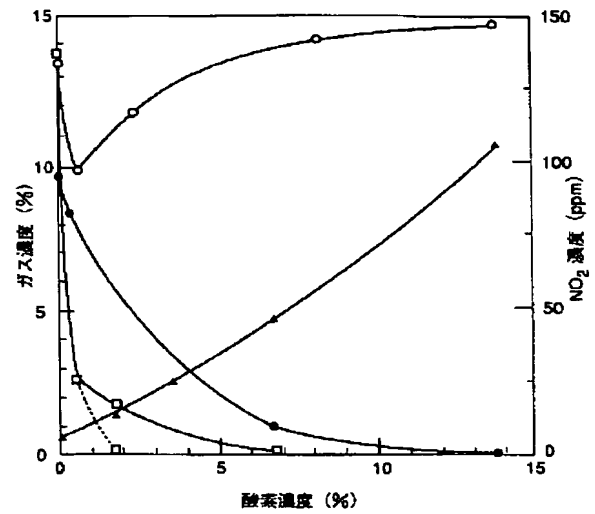
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 01 J 23/40

23/755

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

B 01 D 53/36

1 0 2 A

1 0 4 A

B 01 J 23/74

3 2 1 A